

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-166757

(43)Date of publication of application : 12.06.1992

(51)Int.Cl.

G01N 27/409

(21)Application number : 02-294405

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 30.10.1990

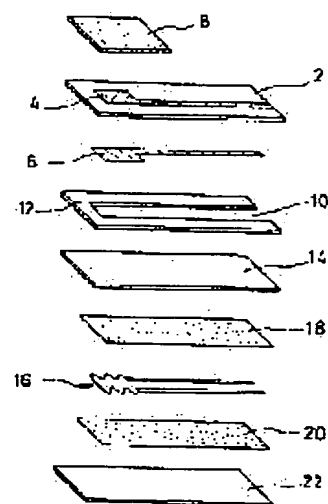
(72)Inventor : KAWAE TAKAYUKI  
SHIBATA KAZUYOSHI  
NAKAGAKI KUNIIHIKO

## (54) OXYGEN SENSOR ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To realize a sensor characterized by excellent low-temperature operability and response by providing a porous cermet electrode structure wherein zirconia particles having the particle diameters of  $2\mu\text{m}$  or less are distributed as a measuring electrode which is exposed to gas to be measured.

**CONSTITUTION:** Of a pair of electrodes, at least the measuring electrode 4 which is exposed to gas to be measured is made to be a specified porous cermet electrode. Namely, the measuring electrode 4 is made to be the porous cermet electrode wherein catalyst metal and  $\text{ZrO}_2$  are main component. In the porous electrode, the  $\text{ZrO}_2$  component is present as the zirconia particles which comprise monoclinic  $\text{ZrO}_2$  or partially stabilized zirconia and have the particle diameters of  $2\mu\text{m}$  or less at the ratio of 5 - 60 weight parts per 100 weight parts of the catalyst metal. The zirconia particle is constituted of the partially stabilized zirconia wherein at least one kind of  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  is added at the ratio of 4mol% or less.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-166757

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)6月12日

G 01 N 27/409

6923-2J

G 01 N 27/58

B

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全15頁)

⑮ 発明の名称 酸素センサ素子及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-294405

⑰ 出 願 平2(1990)10月30日

⑱ 発 明 者 川 江 孝 行 愛知県名古屋市長区六田2丁目130番地  
 ⑲ 発 明 者 柴 田 和 義 愛知県名古屋市長区瑞穂区竹田町2丁目15番地  
 ⑳ 発 明 者 中 垣 邦 彦 愛知県名古屋市長区表山3丁目150番地  
 ㉑ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 中島 三千雄 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

酸素センサ素子及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 酸素イオン伝導性のジルコニア固体電解質体に少なくとも一対の電極を支持せしめてなる酸素センサ素子において、

該少なくとも一対の電極のうち、少なくとも、被測定ガスに晒される電極を、触媒金属とZrO<sub>2</sub>を主成分とする多孔質なサーメット電極と為すと共に、該多孔質電極中に、前記ZrO<sub>2</sub>成分を、単斜晶ZrO<sub>2</sub>または部分安定化ジルコニアからなる、2μm以下の粒径のジルコニア質粒子として、触媒金属の100重量部当り5〜60重量部の割合で存在せしめたことを特徴とする酸素センサ素子。

(2) 前記ジルコニア質粒子が、CaO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のうちの少なくとも1種を4モル%以下の割合で添加して形成される部分安定化ジルコニアにて構成されている請求項(1)記載

の酸素センサ素子。

(3) 酸素イオン伝導性のジルコニア固体電解質体に少なくとも一対の電極を支持せしめてなる酸素センサ素子を製造するに際して、該少なくとも一対の電極のうち、少なくとも、被測定ガスに晒される電極を、触媒金属粉末と単斜晶ZrO<sub>2</sub>からなる粒径が0.2〜2.5μmのジルコニア質粉末とから調製された電極形成材料を前記固体電解質体に適用した後、焼成することにより、多孔質なサーメット電極として形成せしめる工程を含むことを特徴とする酸素センサ素子の製造方法。

(4) 酸素イオン伝導性のジルコニア固体電解質体に少なくとも一対の電極を支持せしめてなる酸素センサ素子を製造するに際して、

該少なくとも一対の電極のうち、少なくとも、被測定ガスに晒される電極を、触媒金属粉末と単斜晶ZrO<sub>2</sub>からなる粒径が0.2〜2.5μmのジルコニア質粉末とから調製された電極形成材料を前記固体電解質体に適用した後、焼成す

ることにより、多孔質なサーメット電極として形成せしめる工程と、

かかる焼成によって形成された多孔質電極を酸処理する工程とを、

含むことを特徴とする酸素センサ素子の製造方法。

- (5) 酸素イオン伝導性のジルコニア固体電解質体に少なくとも一対の電極を支持せしめてなる酸素センサ素子を製造するに際して、

該少なくとも一対の電極のうち、少なくとも、被測定ガスに晒される電極を、触媒金属粉末と単斜晶  $ZrO_2$  からなる粒径が  $0.2 \sim 2.5 \mu m$  のジルコニア質粉末とから調製された電極形成材料を前記固体電解質体に適用した後、焼成することにより、多孔質なサーメット電極として形成せしめる工程と、

かかる焼成によって形成された多孔質電極を還元性ガス及び／又は不飽和炭化水素雰囲気下において熱処理する工程とを、

含むことを特徴とする酸素センサ素子の製造方法。

ル％以下の割合で添加して形成される部分安定化ジルコニアにて構成されている請求項(3)乃至は(6)の何れかに記載の製造方法。

- (8) 前記還元性ガス雰囲気下の熱処理と、前記不飽和炭化水素雰囲気下における熱処理とが、同時に実施される請求項(5)または(6)に記載の製造方法。

- (9) 酸素イオン伝導性のジルコニア固体電解質体に少なくとも一対の電極を支持せしめてなる酸素センサ素子を製造するに際して、該少なくとも一対の電極のうち、少なくとも、被測定ガスに晒される電極を、触媒金属粉末と部分安定化ジルコニアからなる粒径が  $0.2 \sim 2.0 \mu m$  のジルコニア質粉末とから調製された電極形成材料を前記固体電解質体に適用した後、焼成することにより、多孔質なサーメット電極として形成せしめる工程を含むことを特徴とする酸素センサ素子の製造方法。

- (10) 酸素イオン伝導性のジルコニア固体電解質体に少なくとも一対の電極を支持せしめてなる酸

法。

- (6) 酸素イオン伝導性のジルコニア固体電解質体に少なくとも一対の電極を支持せしめてなる酸素センサ素子を製造するに際して、

該少なくとも一対の電極のうち、少なくとも、被測定ガスに晒される電極を、触媒金属粉末と単斜晶  $ZrO_2$  からなる粒径が  $0.2 \sim 2.5 \mu m$  のジルコニア質粉末とから調製された電極形成材料を前記固体電解質体に適用した後、焼成することにより、多孔質なサーメット電極として形成せしめる工程と、

かかる焼成によって形成された多孔質電極を酸処理する工程と、

かかる焼成によって形成された多孔質電極を還元性ガス及び／又は不飽和炭化水素雰囲気下において熱処理する工程とを、

含むことを特徴とする酸素センサ素子の製造方法。

- (7) 前記ジルコニア質粉末が、 $CaO$ 、 $Y_2O_3$ 、及び  $Yb_2O_3$  のうちの少なくとも1種を4モ

ルセンサ素子を製造するに際して、

該少なくとも一対の電極のうち、少なくとも、被測定ガスに晒される電極を、触媒金属粉末と部分安定化ジルコニアからなる粒径が  $0.2 \sim 2.0 \mu m$  のジルコニア質粉末とから調製された電極形成材料を前記固体電解質体に適用した後、焼成することにより、多孔質なサーメット電極として形成せしめる工程と、

かかる焼成によって形成された多孔質電極を酸処理する工程とを、

含むことを特徴とする酸素センサ素子の製造方法。

- (11) 酸素イオン伝導性のジルコニア固体電解質体に少なくとも一対の電極を支持せしめてなる酸素センサ素子を製造するに際して、

該少なくとも一対の電極のうち、少なくとも、被測定ガスに晒される電極を、触媒金属粉末と部分安定化ジルコニアからなる粒径が  $0.2 \sim 2.0 \mu m$  のジルコニア質粉末とから調製された電極形成材料を前記固体電解質体に適用した後、

焼成することにより、多孔質なサーメット電極として形成せしめる工程と、

かかる焼成によって形成された多孔質電極を還元性ガス及び／又は不飽和炭化水素雰囲気下において熱処理する工程とを、

含むことを特徴とする酸素センサ素子の製造方法。

02) 酸素イオン伝導性のジルコニア固体電解質体に少なくとも一対の電極を支持せしめてなる酸素センサ素子を製造するに際して、

該少なくとも一対の電極のうち、少なくとも、被測定ガスに晒される電極を、触媒金属粉末と部分安定化ジルコニアからなる粒径が0.2～2.0  $\mu\text{m}$ のジルコニア質粉末とから調製された電極形成材料を前記固体電解質体に適用した後、焼成することにより、多孔質なサーメット電極として形成せしめる工程と、

かかる焼成によって形成された多孔質電極を酸処理する工程と、

かかる焼成によって形成された多孔質電極を

還元性ガス及び／又は不飽和炭化水素雰囲気下において熱処理する工程とを、

含むことを特徴とする酸素センサ素子の製造方法。

03) 前記ジルコニア質粉末が、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、のうちの少なくとも1種を4モル％以下の割合で添加して形成される部分安定化ジルコニアにて構成されている請求項(9)乃至は02の何れかに記載の製造方法。

04) 前記還元性ガス雰囲気下の熱処理と、前記不飽和炭化水素雰囲気下における熱処理とが、同時に実施される請求項(1)または(2)に記載の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (技術分野)

本発明は、酸素センサ素子及びその製造方法に係り、特に内燃機関やボイラー等の排気ガスに含まれる酸素量を測定するための酸素センサ素子の低温作動性及び応答性を向上せしめる技術に関するものである。

#### (背景技術)

従来から、酸素イオン伝導性のジルコニア磁器からなる固体電解質体を用いて、例えば酸素濃度電池の原理等により、自動車等の内燃機関や工業炉における燃焼装置等から排出される被測定ガスとしての排気ガスの酸素濃度を検知し、かかる内燃機関等の空燃比乃至は燃焼状態を制御することが知られている。

而して、この種の酸素濃度検出器たる酸素センサにあっては、センサ素子として、有底円筒形状や板状等の形状を有する固体電解質体に白金等の触媒金属からなる或いはそれを含む電極の少なくとも一対を設け、そしてそれら電極のうちの少なくとも一つを排気ガス等の被測定ガスに接触せしめるようにした構造が採用されている。

また、この種の酸素センサ素子において設けられる電極としては、その長期間の或いは著しい高温というような厳しい使用条件下での耐久性を向上するために、白金等の触媒金属粉末と固体電解質体と共生地のジルコニア質粉末とを混合してベ

ーストを調製し、そしてこのペーストを安定化或いは部分安定化ジルコニア等からなるセンサ素体(素子本体)にスクリーン印刷して、該センサ素体と同時一体焼成することにより形成したサーメット電極が、知られている。

しかしながら、このようなサーメット電極は、その耐久性を向上するために、一般に、少なくとも1000℃以上、有利には1300℃以上の高温でのセンサ素体との同時一体焼成が、大気中で行なわれるために、電極表面の酸化が惹起される問題があり、またこの一体焼成による電極においては、固体電解質原料の焼成温度が比較的高いために、白金等の触媒金属の焼結が進行し易い問題があり、更に固体電解質原料には、通常、焼結助剤が添加されることとなるところから、かかる焼結助剤が焼結時に電極層に入り込み、不純物として電極を構成する触媒金属を覆うようになる問題がある。そして、これらの理由により、従来の酸素センサ素子におけるサーメット電極は、触媒活性が低く、また多孔性に欠けるものであって、こ

のために酸素センサ素子の低温作動性及び応答性が悪いという問題を抱えていたのである。

特に、近年、排気ガス規制が厳しくなり、自動車にあっては、そのアイドリング時においても作動する酸素センサ素子とか、センサ取付位置等の制約から、排気管後方の低温部においても安定に作動する酸素センサ素子が要求されるようになってきているが、従来の酸素センサ素子では、例えば400℃以下の低温度の排気ガス下での安定な作動は望むべくもなかったのである。

#### (解決課題)

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決すべき課題とするところは、低温の被測定ガス中においても安定に作動し、且つ応答性に優れた酸素センサ素子を実現することにある、またそのような優れた特性を有する酸素センサ素子を有利に製造する方法を提供することにある。

#### (解決手段)

そして、本発明は、上記の如き課題を解決する

た酸素センサ素子を有利に得るべく、酸素イオン伝導性のジルコニア固体電解質体に少なくとも一対の電極を支持せしめてなる酸素センサ素子を製造するに際して、該少なくとも一対の電極のうち、少なくとも、被測定ガスに曝される電極を、触媒金属粉末と単斜晶 $ZrO_2$ からなる粒径が0.2～2.5 $\mu m$ のジルコニア質粉末若しくは部分安定化ジルコニアからなる粒径が0.2～2.0 $\mu m$ のジルコニア質粉末とから調製された電極形成材料を前記固体電解質体に適用した後、焼成することにより、多孔質なサーメット電極として形成せしめる工程を含むことを特徴とする酸素センサ素子の製造方法を、その要旨とするものである。

さらに、本発明にあっては、上記の如くして得られる酸素センサ素子に対して、その焼成によって形成された多孔質なサーメット電極を(a)酸処理、及び/又は(b)還元性ガス雰囲気及び不飽和炭化水素雰囲気の中の少なくとも何れか一つのガス雰囲気下で熱処理した後処理を施すことをも、その要旨とするものであり、これによって、

ために、酸素イオン伝導性のジルコニア固体電解質体に少なくとも一対の電極を支持せしめてなる酸素センサ素子において、該少なくとも一対の電極のうち、少なくとも、被測定ガスに曝される電極を、触媒金属と $ZrO_2$ を主成分とする多孔質なサーメット電極と為すと共に、該多孔質電極中に、前記 $ZrO_2$ 成分を、単斜晶 $ZrO_2$ 、または部分安定化ジルコニアからなる、2 $\mu m$ 以下の粒径のジルコニア質粒子として、触媒金属の100重量部当り5～60重量部の割合で存在せしめたことを、その特徴とするものである。

なお、かかる本発明に従う酸素センサ素子において、ジルコニア質粒子を構成する単斜晶 $ZrO_2$ は、よく知られているように、安定化剤を添加していない純粋なジルコニアから形成されるものであり、また部分安定化ジルコニアは、 $CaO$ 、 $Y_2O_3$ 、及び $Yb_2O_3$ のうちの少なくとも1種を4モル%以下の割合でジルコニアに添加して形成されるものである。

また、本発明は、低温作動性及び応答性に優れた

そのような酸素センサ素子の低温作動性及び応答性の如き特性がより一層高められ得るのである。

なお、このような酸素センサ素子の製造方法にあっては、前記ジルコニア質粉末としては、単斜晶 $ZrO_2$ 、或いは $CaO$ 、 $Y_2O_3$ 、及び $Yb_2O_3$ のうちの少なくとも1種を4モル%以下の割合で添加して形成される部分安定化ジルコニアからなるものが、有利に用いられるのである。

#### (具体的構成・作用)

先ず、第1図は、本発明が適用される酸素センサ素子の代表的な構造を、酸素濃淡電池の原理に基づきセンサ構造において示している。

すなわち、この第1図に示される酸素センサ素子は、公知の積層手法によって一体的に形成された板状形態のものであって、所定長さの細幅、板状の固体電解質体2の両側の面に、それぞれ測定電極4及び基準電極6が設けられ、そして測定電極4には、多孔質保護層8を通じて、排気ガス等の被測定ガスが接触せしめられるようになっている一方、固体電解質体2の基準電極6が設けられ

た側には、空気通路10を形成するためのスペーサ12及び板状蓋部材14が積層されて、一体的な構造となっている。なお、かかる素子の内部に形成される空気通路10は、素子の基端部側において開口し、大気に連通せしめられようになり、この空気通路10を通じて導き入れられる空気が、基準電極6に対して、所定の基準酸素濃度の基準ガスとして接触せしめられるようになっている。

また、このような構造の酸素センサ素子には、蓋部材14の外側に、ヒータエレメント16がアルミナ等からなる電気絶縁層18、20にて挟まれてなるヒータ層が、その外側に位置する気密層22と共に、積層一体化せしめられており、かかるヒータエレメント16への外部からの通電によって、該ヒータエレメント16を発熱せしめることにより、かかる酸素センサ素子の電極4、6埋設部位が所定の温度に加熱せしめられるようになっている。

そして、このような構造の酸素センサ素子にあ

っては、よく知られているように、多孔質保護層8を通じて測定電極4に接触せしめられる雰囲気(被測定ガス)中の酸素濃度と、基準電極6に接触せしめられる雰囲気(基準ガス)中の酸素濃度との差に基づいて惹起される起電力に従って、目的とする被測定ガス中の酸素濃度が検出されることとなるのであるが、本発明にあっては、このような酸素センサ素子における少なくとも被測定ガスに接触せしめられる電極4を、多孔質な所定のサーメット電極としたのである。

なお、本発明が、かかる第1図に示される如き構造のセンサ素子にのみ適用されるものではなく、よく知られているように、有底円筒形状を為すジルコニア固体電解質体を用いたセンサ素子にも同様に適用され得るものであり、更には限界電流方式やポーラログラフ式等の各種の測定原理に基づくところの公知の構造のセンサ素子にも、適用可能であることは、言うまでもないところである。

ところで、かかる酸素センサ素子を構成する酸

素イオン伝導性の固体電解質体(2)としては、公知の $ZrO_2$ 固体電解質材料を用いて形成された、上例の如き板状形状の他、有底円筒形状等の公知の形状のものが採用され得、例えば $CaO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 等の所定の安定化剤を1種以上添加した、 $ZrO_2$ を主成分としてなる酸素イオン伝導性の安定化若しくは部分安定化ジルコニア材料から、適宜の成形手法に従って形成される。なお、このような固体電解質材料には、また、公知の如く、所定の焼結助剤、例えばカオリン等の粘土や $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 等が適宜に配合せしめられる。

なお、第1図の酸素センサ素子において、スペーサ12、蓋部材14、気密層22は、何れも、公知のセラミック材料を用いて形成され得るが、一般に、固体電解質体2と同種の材料を用いて形成され、また多孔質保護層8にあっても、固体電解質体2と同種の材料を用いて公知の手法に従って形成されることとなるが、その際、焼結助剤は含まれていても、含まれていなくても、何等差支

えない。而して、多孔質保護層8の形成には、 $Yb_2O_3$ 等の安定化剤で安定化された $ZrO_2$ 固体電解質材料を用いることが特に有効であり、そしてその場合において、多孔質保護層8における $Yb_2O_3$ 等の安定化剤の量を固体電解質体2よりも多くして、多孔質保護層8と固体電解質体2との $ZrO_2$ の結晶相を相違させることが好ましい。より具体的には、多孔質保護層8における $ZrO_2$ の結晶相が、熱サイクルや熱衝撃に対して安定な、立方晶のみ、乃至は大部分が立方晶で、少量の正方晶乃至は単斜晶を含む結晶相となるようにする一方、固体電解質体2の $ZrO_2$ は、その大部分が正方晶或いは正方晶と単斜晶と立方晶との混和相、或いは単斜晶と立方晶との混和相から構成されるように為し、機械的強度の高いものとするのが望ましいのである。

また、固体電解質体2上の所定の部位に形成される測定電極4及び基準電極6のうち、少なくとも被測定ガスに晒される側の電極(4)を与える電極形成材料は、電極導体となる触媒金属粉末と

ジルコニア質粉末とから構成されている。なお、触媒金属としては公知のものが用いられ、例えば白金または白金とニッケル、銀、金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、ルテニウム等の金属との合金等が用いられる。また、ジルコニア質粉末としては、有利には、単結晶 $ZrO_2$ の粉末または $CaO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 等の成分の1種以上を4モル%以下の割合で添加してなる部分安定化ジルコニアの粉末が用いられることとなるが、特に相変態を生じる $ZrO_2$ 、より具体的には、室温下での結晶相が単結晶である $ZrO_2$ を用いることが好ましい。

このような単結晶 $ZrO_2$ 、即ち安定化剤を加えていない純粋な $ZrO_2$ を用いることによる特性向上の理由としては、純粋な $ZrO_2$ は、添加物を加えた安定化ジルコニアよりも焼結性が低いために、電極を構成する触媒金属の焼結を抑制することが出来ることに加えて、電極の焼成、冷却の際に起こる $ZrO_2$ の相転移に基づくところの体積膨張の際に、電極を構成するジルコニア( $ZrO_2$ )や触媒金属にクラックが生じ、多孔質で

且つ表面積の大きな電極が形成されるためであると推定されている。

従って、このような電極形成材料において、それを構成するジルコニア質粉末の粒径があまりにも小さ過ぎると、上記の如き相転移による微細化が生じ難く、またサーメット電極においては、触媒金属粉末との分散性(均一混合性)が悪く、更にジルコニア質粉末の焼結が進行し易くなるために、上記の如き相転移による微細化効果が小さくなる等の問題を生じる。また、逆に、ジルコニア質粉末の粒径が大き過ぎた場合にあっては、焼成して得られる電極の固体電解質体に対する密着性が悪くなって、かかる電極の耐久性が低下する問題に加えて、電極中の触媒金属粉末の集結性が高まり、触媒金属の焼結が進行するという問題が生じる。このため、本発明において、単結晶 $ZrO_2$ からなるジルコニア質粉末を用いる場合には、その粒径は $0.2 \sim 2.5 \mu m$ とする必要があり、より好ましくは $0.2 \sim 1.5 \mu m$ の範囲、特に好ましくは $0.6 \sim 1.2 \mu m$ の範囲が選択されることとなる。また、部分安定化ジルコニアからなるジルコニア質粉末を用いる場合にあっては、その粒径は $0.2 \sim 2.0 \mu m$ とする必要があり、より好ましくは $0.2 \sim 1.5 \mu m$ の範囲、特に好ましくは $0.6 \sim 1.2 \mu m$ の範囲が採用されることとなる。なお、かかるジルコニア質粉末の粒径は、レーザー散乱法による粒径測定手法に従って測定されることとなる。

また、かかる電極形成材料における触媒金属粉末とジルコニア質粉末との組成比は、焼成温度等の製造条件によって異なるが、触媒金属粉末の量が少ないと、電極としての導電性がなくなり、また多過ぎると、触媒金属粉末の焼結が進行して、電極が緻密化し、多孔性が低下するという悪影響を及ぼすところから、一般に、触媒金属粉末の100重量部に対して、ジルコニア質粉末は5～60重量部の範囲内において用いられ、より好ましくはジルコニア質粉末が10～20重量部の割合において用いられる。

そして、このような所定の触媒金属粉末とジルコニア質粉末とからなる電極形成材料を用いて、固体電解質体の所定の部位に、少なくとも被測定ガスに曝される電極を形成すべく、かかる電極形成材料を、該固体電解質体の所定の部位に付与するに際しては、公知の電極形成方法が適宜に採用され、例えばスクリーン印刷法やスプレー法等によって所定厚さの電極形成層を、固体電解質体上に形成した後、加熱、焼成(焼付け)せしめることによって、目的とする多孔質なサーメット電極を形成することが出来る。より具体的には、スクリーン印刷法では、前記した触媒金属粉末とジルコニア質粉末との混合ペーストを調製し、これをスクリーン印刷手法にて固体電解質体上に印刷せしめて、加熱、焼付けするものであり、またスプレー法では、所定の触媒金属粉末を含むスラリー中にジルコニア質粉末を加え、それを固体電解質上の所定部位にスプレー塗布した後、加熱することによって、目的とする多孔質電極を焼付け形成することが出来る。

なお、かかる電極形成材料の適用される固体電解質体としては、既に焼成されたものであっても良いが、本発明にあっては、好ましくは、焼成前のグリーンシート若しくはグリーン体の状態であることが望ましく、そしてそのような固体電解質体の焼成操作と同時に、該固体電解質体上に形成された電極形成層（電極形成材料）の加熱、焼付け操作を実施することが望ましい。

また、酸素センサ素子に設けられる電極の中でも、被測定ガスに晒される電極以外の電極、例えば第1図の如き構成における基準電極6を形成するには、酸素センサ素子の構造やその製造方式等に従って、従来から知られている、メッキ法、スパッタリング法、触媒金属等の電極導体の塩の熱分解による方法、電極導体とセラミックスとのサーメットペーストを固体電解質体表面に焼き付けるペースト焼付け法、更にはそのようなサーメットペーストを固体電解質体に印刷若しくは塗布した後、該固体電解質体と共に焼成するサーメットペーストの同時焼成法等の種々の方法の中より、

後の電極中のジルコニア質粉末（粒子）の粒径は、単結晶  $ZrO_2$ 、または部分安定化ジルコニアの何れからなるものであっても、電極断面のSEM（走査型電子顕微鏡）像より、 $2\mu m$ 以下であることが必要であるのである。また、かかる電極中のジルコニア質粉末が単結晶  $ZrO_2$  からなる場合においては、好ましくは  $1.5\mu m$ 以下、更に好ましくは  $0.6\mu m$ 以下の粒径であることが望ましく、更に部分安定化ジルコニアからなる場合においては、好ましくは  $1.7\mu m$ 以下、更に好ましくは  $1.2\mu m$ 以下の粒径であることが望ましい。

また、本発明では、このようにして得られた酸素センサ素子の焼成によって得られた多孔質なサーメット電極に対して、（a）酸処理、及び／又は（b）還元性ガス及び／又は不飽和炭化水素雰囲気下における熱処理を施すことが、有利に採用され、そのような処理の実施によって、多孔質なサーメット電極、即ち被測定ガスに晒される電極の触媒活性が著しく高められ得て、酸素センサ素子の低温作動性や応答性のより一層の向上が図ら

る適当な方法が選択、採用されるものであるが、本発明にあっては、測定電極4がサーメット電極として構成される必要があるために、上記の電極形成法の中でも、ペースト焼付け法或いはサーメットペーストの同時焼成法の何れかが有利に採用されることとなる。

そして、このようにして得られる酸素センサ素子においては、少なくとも被測定ガスに晒される前記測定電極4の如き電極が、触媒金属と  $ZrO_2$  を主成分とする多孔質なサーメット電極として形成される一方、かかる多孔質電極中には、 $ZrO_2$  成分が、単斜晶  $ZrO_2$ 、または部分安定化ジルコニアからなる  $2\mu m$ 以下のジルコニア質粒子として、触媒金属の100重量部当り5～60重量部の割合で存在せしめられるものとなるところから、かかる電極の多孔構造の微細化が有利に実現され、以て表面積の大きな電極となり、有効な触媒活性が付与され得て、酸素センサ素子の低温作動性や応答性が著しく改善され得るのである。なお、かかる効果を十分に発揮させる意味において、焼成

れ得るのである。

なお、上記の酸処理（a）は、多孔質な電極中に浸み込んだ酸によって、かかる電極を構成する触媒金属の表面を覆っている不純物を取り除くことにあり、また上記の熱処理（b）は、その実施によって、多孔質電極の表面に形成された金属酸化物を除去し、その触媒活性を高めることにあり、それら酸処理（a）、熱処理（b）を単独で試みても、そのような処理に伴う或る程度の効果は期待され得るが、特にそれら（a）及び（b）の二つの処理を共に施すことが、本発明においては推奨される。ただし、（a）の酸処理を行わない状態では、不純物が付着した電極に（b）の熱処理を施すことになり、かかる（b）の熱処理が期待する触媒活性効果が低くなるのであるが、かかる（a）の酸処理によって不純物を取り除いた後では、電極表面がクリーンとなっているために、前記（b）の熱処理を行なうことによって、充分な触媒活性効果が発揮されるからである。



また、上記のような酸処理(a)や熱処理(b)は、酸素センサ素子の単体の段階で、それぞれ素子の全体に対して行なわれてもよく、またかかる素子の多孔質電極の部分のみに対して、行なわれてもよいのであり、更に酸素センサ素子を酸素センサとして組み立てた組立品(完成品)の状態において、それを構成する酸素センサ素子の被測定ガスに晒される電極部分(多孔質電極)のみに対して行なっても、何等差支えない。また、かかる酸処理(a)や熱処理(b)は、第1図に示される如く、酸素センサ素子の被測定ガスに晒される電極(4)上に、多孔質保護層(8)が設けられている場合においては、かかる多孔質保護層(8)を通じて、そのような酸処理(a)や熱処理(b)が施されることとなる。

ところで、かかる酸処理(a)は、一般に、適当な酸溶液中に酸素センサ素子を浸漬することにより実施されることとなるが、また、そのような酸処理のための酸としては、リン酸、フッ化水素酸、ホウフッ化水素酸、塩酸、硝酸、王水等が適

宜に選択使用されるが、なかでも、フッ化水素酸処理またはホウフッ化水素酸処理することが最も望ましい。なお、かかる酸処理に用いられる酸の濃度としては、電極表面を覆っている不純物を除去するに適した濃度において適宜に選定されることとなるが、例えば、フッ化水素酸の場合にあっては、その濃度は、0.05～40重量%、好ましくは0.1～10重量%の範囲内において用いられることとなる。フッ化水素酸の濃度が0.05重量%よりも低くなると、電極周囲の不純物を除去することが困難であり、一方40重量%を越えるようになると、固体電解質体自体にも、フッ化水素酸が反応するようになり、固体電解質体の劣化が惹起されるからである。

さらに、かかる酸処理に際しての処理温度も、その処理効果を充分に発揮すべく、酸の種類に応じて適宜に選択されるものであるが、例えば、フッ化水素酸処理の場合において、その温度は30～50℃に保持することが、フッ化水素酸の不純物を除去する効果を安定にするために、特に好ま

しい。また、かかるフッ化水素酸等の酸処理が施された酸素センサ素子には、そのような酸処理が施された素子を十分に流水洗浄したり、超音波洗浄を行なう等の公知の洗浄工程が適宜に実施されることが好ましいが、特にフッ化水素酸処理を施した場合にあっては、 $Mg(NO_3)_2$ または $Ca(NO_3)_2$ 等のアルカリ土類金属塩の溶液により酸素センサ素子を処理すれば、フッ化物イオンが固定され、フッ化水素酸の不純物を除去する効果を完全に遮断することが出来るため、かかるフッ化水素酸の残留による弊害を回避することが出来る。

また、本発明に従って多孔質なサーメット電極に対して施される、前述の如き熱処理(b)は、還元性ガス及び不飽和炭化水素のうちの少なくとも何れか一方の雰囲気下において実施されることとなる。なお、この熱処理の温度としては、300～1100℃の範囲が好ましく、500～950℃の範囲がより好ましい。また、処理中の温度は一定である必要はなく、300～1100℃の

間において熱サイクルをかけても、何等差支えない。この熱処理温度が300℃よりも低くなると、酸素センサ素子の上記した活性化効果が弱く、得られる製品のバラツキが大きくなる可能性があり、また熱処理温度が1100℃を越えるようになると、電極に使用した金属の焼結や減耗が急激に進行する問題も生じる。また、熱処理時間としては、1～48時間程度が好ましく、5～15時間がより好ましい。この熱処理時間が1時間未満の場合には、活性化効果が弱く、得られる製品のバラツキが大きくなり、また熱処理時間が48時間を越えるようになると、電極に使用した金属の焼結や減耗が著しくなる。

そして、このような熱処理(b)に用いられる還元性ガスとしては、 $H_2$ 、 $CO$ 、またはこれらの混合ガスを $N_2$ 、 $CO_2$ 若しくはそれらの混合ガスにて希釈したものや、天然ガス、LPG等を不完全燃焼させて得られたガスが用いられることとなるが、特に $H_2$ が10～40容量%、 $N_2$ が10～40容量%、 $CO_2$ が0.1～5容量%、及

びCOが5～40容量%の範囲の組成の混合ガスを用いることが望ましい。

また、不飽和炭化水素としては、室温で気体状態であるアセチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン等が用いられ、 $H_2$ や $H_e$ 等の中性ガスをバランスガスとして、そのような不飽和炭化水素を100ppm～10容量%、好ましくは500ppm～5容量%の範囲の濃度で含む雰囲気下において、目的とする酸素センサ素子の熱処理が実施されることとなる。この不飽和炭化水素の濃度が100ppmよりも少なくなると、酸素センサ素子の前記した活性化効果が弱く、得られる製品のバラツキが大きくなり、また10容量%を越えるようになると、熱処理中にカーボンが析出し、電極を劣化する場合があるからである。

なお、上記のような熱処理時に採用される還元性ガス雰囲気や不飽和炭化水素雰囲気は、一定である必要はなく、例えば還元性ガス雰囲気においては、 $O_2$ や空気等を定期的に流入させたりすること等によって、リッチ雰囲気とリーン雰囲気を

交互に実現する雰囲気サイクルを行なっても、何等差支えない。

また、上記の如き還元性ガス雰囲気下における熱処理及び不飽和炭化水素雰囲気下における熱処理は、それぞれ、単独で行なっても所期の効果は得られるが、特にそれら二つの処理を併わせて行なうことがより効果的である。そして、これら二つの処理は、酸素センサ素子の製造上において別々に行なうことも可能であるが、還元性ガスに所定量の不飽和炭化水素を含有せしめた混合ガスを熱処理雰囲気として用いることにより、同時に行なうのが効率的である。なお、その際の不飽和炭化水素の還元性ガス中の存在量は、不飽和炭化水素単独の場合と同様に、100ppm～10容量%、好ましくは500ppm～5容量%の範囲内の濃度とされることとなる。

#### (実施例)

以下、本発明を更に具体的に明らかにするために、本発明に従う代表的な実施例を示すが、本発明が、そのような実施例の記載によって何等限定

的に解釈されるものでないことは、言うまでもないところである。

また、本発明は、上述した本発明の具体的な説明、並びに以下の実施例の他にも、各種の態様において実施され得るものであり、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる態様において実施されるものは、何れも、本発明の範疇に属するものであることが、理解されるべきである。

#### 実施例 1

4モル%の $Y_2O_3$ と96モル% $ZrO_2$ からなる混合物の100重量部に対して、焼結助剤としての粘土を3重量部加えてなる $ZrO_2$ 原料粉末を乾式粉碎し、次いでこの粉末の100重量部に対して、バインダとしてのポリビニルブチラールの10重量部、可塑剤としてのDOPの5重量部を加え、更に100重量部のトルエン溶剤を加えてスラリーを調製して、その粘度調整を行なった。その後、この得られたスラリーから、ドクターブレードを使って、厚み：0.4mmの固体電解質

体用ジルコニアグリーンシートを形成した。

一方、上記のグリーンシートの作製方法と同様な手法によって、昇華性粉末(テオブロミン)の15重量%を含む8モル% $Y_2O_3$ 、92モル% $ZrO_2$ の $ZrO_2$ 原料からなる厚さ：0.2mmの多孔質保護層用グリーンシートを形成した。

次いで、第1図に示される構造の酸素センサ素子を得るべく、上記の固体電解質体用ジルコニアグリーンシートを用い、その上下面の所定の部位に、安定化剤を添加しない $ZrO_2$ のみからなる下記第1表に示される各種平均粒径の $ZrO_2$ 粉末の15重量%と触媒金属たるPtの粉末の85重量%とからなるサーメットペーストを用いて、それぞれ、スクリーン印刷法により、測定電極(4)及び基準電極(6)を形成せしめ、各種の電極形成固体電解質体用グリーンシートを得た。また、前記の固体電解質体用ジルコニアグリーンシートを用い、それぞれ、空気通路(10)形成用のスパーサ(12)、板状蓋部材(14)を準備した。

第 1 表

原料 $ZrO_2$ 粉末の平均粒径 ( $\mu m$ )
0.1
0.2
0.8
1.5
2.5
3.5

更にまた、気密層 (22) を与えるヒータ用グリーンシートとして、上記と同様な固体電解質体用ジルコニアグリーンシートを用い、その上に、 $Al_2O_3$  の 100 重量部に対して  $MgO$  : 2 重量部を加えてなる  $Al_2O_3$  粉末原料の 100 重量部に対して、ポリビニルブチラール : 15 重量部、DOP : 10 重量部及びブチルカルビトール : 20 重量部を配合してなるアルミナペーストを用いて、電気絶縁層 (20) をスクリーン印刷し、そしてこの電気絶縁層 (20) の上に、 $Pt$  : 9

0 重量% -  $Al_2O_3$  : 10 重量% からなるサーメットペーストを使って、ヒータエレメント (16) を形成し、更にこのヒータエレメント (16) が埋設されるように、電気絶縁層 (18) を前記電気絶縁層 (20) と同様なサーメットペーストにより形成した第四のシートを用意した。

その後、上記の如くして準備された四つのシート (電極形成固体電解質体用グリーンシート、スベサ用グリーンシート、板状蓋部材用グリーンシート及び第四のシート) と多孔質保護層用グリーンシート (8) とを積層して、一体化した後、1400℃の温度で3時間、同時一体焼成することにより、第1図に示される如き構造の各種の酸素センサ素子を製造した。

## 実施例 2

実施例1と同様にして得られた各種焼成素子を用いて、これを30℃に加熱された0.5%のフッ化水素酸水溶液中に10分間浸漬せしめた後、充分に流水洗浄した。次いで、かかる処理の施された素子を未乾燥のまま、10%  $Ca(NO_3)_2$

水溶液中に浸し、減圧して、 $Ca(NO_3)_2$  水溶液を、かかる素子の多孔質保護層中に充分に侵入せしめた後、超音波洗浄を施し、更にその後、乾燥することにより、酸処理の施された酸素センサ素子を作製した。

## 実施例 3

実施例1と同様にして得られた各種焼成素子を用いて、そのような素子 (測定電極) の還元性ガス及び不飽和炭化水素中での熱処理を行なった。

すなわち、 $N_2$ 、 $H_2$  及び  $CO$  ガスを触媒変換炉に送入し、そこで、 $CO/CO_2/H_2/N_2 = 10/2/50/38$  の容積割合に変換して、ベースガスを作製した後、このベースガスの100容量に対して、不飽和炭化水素としてのプロピレンを0.5容量部の割合にて添加し、還元処理炉内に供給し、この還元処理炉内において、前記焼成素子に対して、800℃の温度で5時間の熱処理を施すことにより、目的とする熱処理の施された酸素センサ素子を作製した。

## 実施例 4

実施例2と同様にして得られた各種の酸処理素子を用い、それに対して、実施例3と同様な還元性ガス中での熱処理を実施することにより、酸処理及び熱処理の施された酸素センサ素子を作製した。

## 実施例 5~8

実施例1における固体電解質体用ジルコニアグリーンシートを構成する  $ZrO_2$  原料粉末 (4モル%  $Y_2O_3$  - 96モル%  $ZrO_2$ ) を用い、その平均粒径が下記第2表に示される各種のもの15重量%と、 $Pt$  (触媒金属) 粉末の85重量%からなるサーメットペーストを用いて、スクリーン印刷法により、電極 (4, 6) を形成する以外は、実施例1と同様にして、酸素センサ素子を同時一体焼成操作により作製した。



第 2 表

原料 $ZrO_2$ 粉末の平均粒径 ( $\mu m$ )
0.1
0.2
0.8
1.5
2.0
3.5

次いで、この得られた焼成素子に対して、実施例2～4と同様な手法に従って、フッ化水素酸処理及び／又は還元雰囲気中での熱処理を行なって、目的とする酸処理及び／又は熱処理の施された酸素センサ素子を作製した。

このようにして得られた酸素センサ素子のうち、全く後処理の施されていないものを実施例5の素子とする一方、酸処理のみ、熱処理のみ、それら両者の施されたものを、それぞれ、実施例6、7、8の素子とする。

周波数： $F_{LC}$ を求め、それを応答性の尺度とした。

実施例1～実施例8において得られた酸素センサ素子の低温作動性及び応答性の評価結果が、それぞれ、下記第3～4表並びに第2図乃至第7図に示されている。なお、第2図及び第3図は、それぞれ、各実施例におけるNo.3のセンサ素子についての評価結果を示しており、また第4図及び第5図に示される低温作動性の評価結果は、実施例4において得られた各種の酸素センサ素子における電極原料：単斜晶  $ZrO_2$  粉末の粒径依存性及び焼成電極中のジルコニア質粒子の粒径の依存性を示している。更に、第6図及び第7図に示される作動性評価結果は、実施例8において得られた各種の酸素センサ素子についての空気過剰率 ( $\lambda$ ) に対する電極原料：ジルコニア質粉末の粒径及び焼成電極中のジルコニア質粒子の粒径との関係を示している。

#### 低温作動性及び応答性の評価

上記の各実施例において製造された各種の酸素センサ素子を用い、従来と同様にして、酸素センサに組み立てて、それぞれの低温作動性及び応答性の評価を行なった。

なお、低温作動性の評価は、各センサ素子を、その内部に内蔵せしめたヒータエレメントに電圧を印加して発熱せしめることにより、所定の温度下に保持し、 $CO$ 、 $H_2$ 、 $N_2$  及び空気からなる被測定ガス中の空気過剰率を種々変化させ、その間のセンサ起電力を測定し、センサ起電力が0.45 V となった時点の空気過剰率を： $\lambda$ 。として、低温作動性の尺度とした。

また、応答性の評価は、それぞれ、内蔵したヒータエレメントへの電圧の供給による発熱によって、各酸素センサ素子を所定の温度に保持した状態下において、実際のエンジンを回転数：1150 rpm で駆動させ、かかるセンサ素子でフィードバック制御した際に、センサ起電力が一定時間内で0.30～0.60 V の間に達するフィードバック

第 3 表

実施例	原料 ZrO <sub>2</sub>	試料 No	原料ZrO <sub>2</sub> 粉末 の粒径 ( $\mu$ m)	焼成後の電極中の ZrO <sub>2</sub> の粒径 ( $\mu$ m)	処 理 内 容		空気過剰率: $\lambda$				フィードバック周波数: F <sub>LC</sub> (Hz)			
					HF処理	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 処理	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 無添加	1-1	0.1	1.2	無 し	無 し	1.076	1.033	1.018	1.006	0.69	0.94	1.08	1.14
		1-2	0.2	0.8			1.020	1.011	1.005	1.002	0.98	1.11	1.15	1.16
		1-3	0.8	0.3			1.015	1.007	1.003	1.001	1.10	1.12	1.15	1.17
		1-4	1.5	0.9			1.021	1.012	1.005	1.002	0.99	1.10	1.15	1.16
		1-5	2.5	2.0			1.026	1.013	1.005	1.002	0.87	1.04	1.12	1.15
		1-6	3.5	3.5			1.085	1.040	1.009	1.007	0.65	0.93	1.07	1.13
2	〇	2-1	0.1	1.2	有 り	無 し	1.062	1.034	1.014	1.006	0.68	0.94	1.08	1.14
		2-2	0.2	0.8			1.016	1.007	1.003	1.001	1.05	1.11	1.16	1.16
		2-3	0.8	0.3			1.012	1.006	1.002	1.001	1.15	1.16	1.17	1.17
		2-4	1.5	0.9			1.016	1.007	1.003	1.002	1.03	1.09	1.15	1.16
		2-5	2.5	2.0			1.023	1.013	1.005	1.002	0.90	1.05	1.12	1.16
		2-6	3.5	3.5			1.071	1.036	1.017	1.006	0.65	0.94	1.07	1.13
3	〇	3-1	0.1	1.2	無 し	有 り	1.051	1.030	1.014	1.005	0.66	0.93	1.08	1.14
		3-2	0.2	0.8			1.009	1.003	1.001	1.000	1.03	1.10	1.16	1.17
		3-3	0.8	0.3			1.007	1.002	1.001	1.000	1.15	1.16	1.17	1.17
		3-4	1.5	0.9			1.010	1.003	1.002	1.001	0.96	1.07	1.16	1.17
		3-5	2.5	2.0			1.019	1.011	1.005	1.002	0.86	1.04	1.12	1.16
		3-6	3.5	3.5			1.060	1.034	1.015	1.006	0.67	0.93	1.07	1.13
4	〇	4-1	0.1	1.2	有 り	有 り	1.042	1.020	1.008	1.003	0.72	0.97	1.10	1.14
		4-2	0.2	0.8			1.004	1.002	1.000	1.000	1.16	1.17	1.17	1.17
		4-3	0.8	0.3			1.000	1.000	1.000	1.000	1.17	1.17	1.17	1.17
		4-4	1.5	0.9			1.004	1.002	1.001	1.000	1.16	1.17	1.17	1.17
		4-5	2.5	2.0			1.009	1.003	1.001	1.000	1.01	1.12	1.15	1.16
		4-6	3.5	3.5			1.052	1.030	1.013	1.005	0.69	0.92	1.08	1.14

第 4 表

実施例	原料 ZrO <sub>2</sub>	試料 No	原料ZrO <sub>2</sub> 粉末 の粒径 ( $\mu$ m)	焼成後の電極中の ZrO <sub>2</sub> の粒径 ( $\mu$ m)	処 理 内 容		空気過剰率: $\lambda$				フィードバック周波数: F <sub>LC</sub> (Hz)			
					HF処理	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 処理	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
5	4 mol % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添 加	5-1	0.1	1.5	無 し	無 し	1.082	1.037	1.017	1.007	0.57	0.89	1.05	1.12
		5-2	0.2	1.1			1.034	1.014	1.008	1.003	0.67	0.94	1.07	1.13
		1-3	0.8	0.8			1.030	1.012	1.007	1.003	0.72	0.97	1.10	1.14
		5-4	1.5	1.5			1.035	1.017	1.008	1.004	0.66	0.94	1.07	1.14
		1-5	2.0	2.0			1.051	1.029	1.009	1.006	0.62	0.93	1.07	1.13
		5-6	3.5	3.5			1.087	1.042	1.019	1.008	0.56	0.89	1.04	1.11
6	〇	6-1	0.1	1.5	有 り	無 し	1.065	1.035	1.015	1.006	0.60	0.93	1.07	1.13
		6-2	0.2	1.1			1.029	1.016	1.006	1.003	0.79	1.00	1.10	1.14
		6-3	0.8	0.8			1.025	1.011	1.004	1.002	0.85	1.02	1.13	1.14
		6-4	1.5	1.5			1.031	1.015	1.007	1.002	0.80	1.00	1.10	1.14
		6-5	2.0	2.0			1.040	1.020	1.008	1.003	0.70	0.93	1.09	1.14
		6-6	3.5	3.5			1.072	1.036	1.017	1.006	0.62	0.92	1.06	1.13
7	〇	7-1	0.1	1.5	無 し	有 り	1.052	1.030	1.014	1.005	0.67	0.94	1.08	1.14
		7-2	0.2	1.1			1.020	1.011	1.005	1.002	0.99	1.12	1.15	1.15
		7-3	0.8	0.8			1.015	1.007	1.003	1.001	1.05	1.11	1.13	1.15
		7-4	1.5	1.5			1.021	1.012	1.005	1.002	0.97	1.07	1.13	1.15
		7-5	2.0	2.0			1.031	1.015	1.007	1.003	0.89	1.04	1.12	1.14
		7-6	3.5	3.5			1.062	1.035	1.015	1.006	0.61	0.90	1.06	1.13
8	〇	8-1	0.1	1.5	有 り	有 り	1.041	1.021	1.008	1.003	0.69	0.93	1.09	1.14
		8-2	0.2	1.1			1.009	1.003	1.001	1.000	1.09	1.12	1.14	1.15
		8-3	0.8	0.8			1.004	1.000	1.000	1.000	1.13	1.14	1.15	1.15
		8-4	1.5	1.5			1.010	1.003	1.001	1.000	1.10	1.13	1.15	1.15
		8-5	2.0	2.0			1.015	1.007	1.003	1.001	0.91	1.05	1.14	1.14
		8-6	3.5	3.5			1.055	1.031	1.014	1.005	0.62	0.92	1.06	1.14

これら第3～4表や第2図～第7図の結果から明らかなように、本発明に従って、被測定ガスに晒される電極中のジルコニア質粒子を $2\mu\text{m}$ 以下の粒径で分布せしめてなる多孔質なサーメット電極とすることにより、またそのような多孔質電極に対して所定の酸処理や熱処理を加えることにより、酸素センサ素子の低温作動性及び応答性が共に大きく改善され得ることが理解される。

(発明の効果)

以上の説明から明らかなように、本発明に従う酸素センサ素子においては、被測定ガスに晒される電極が、表面積の大きな多孔質なサーメット電極構造とされ、触媒活性が高められているところから、低温作動性及び応答性に優れるという効果を奏するものであり、また本発明手法に従えば、そのような低温作動性及び応答性に優れた酸素センサ素子を有利に製造することが出来、更にはそのような酸素センサ素子の低温作動性及び応答性の如き特性を更に高め、低温の被測定ガスの検出を有利に行ない得るという効果を奏するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の適用される酸素センサ素子の代表的な構造の一例を示す分解斜視図であり、また第2図及び第4～7図は、それぞれ、各実施例で作製された酸素センサ素子についてのセンサ素子温度と空気過剰率との関係を示すグラフであり、更に第3図は、実施例1～8において得られた各種酸素センサ素子についてのセンサ素子温度と、フィードバック周波数との関係を示すグラフである。

- |                |               |
|----------------|---------------|
| 2 : 固体電解質体     | 4 : 測定電極      |
| 6 : 基準電極       | 8 : 多孔質保護層    |
| 10 : 空気通路      | 12 : スペース     |
| 14 : 板状蓋部材     | 16 : ヒータエレメント |
| 18, 20 : 電気絶縁層 |               |
| 22 : 気密層       |               |

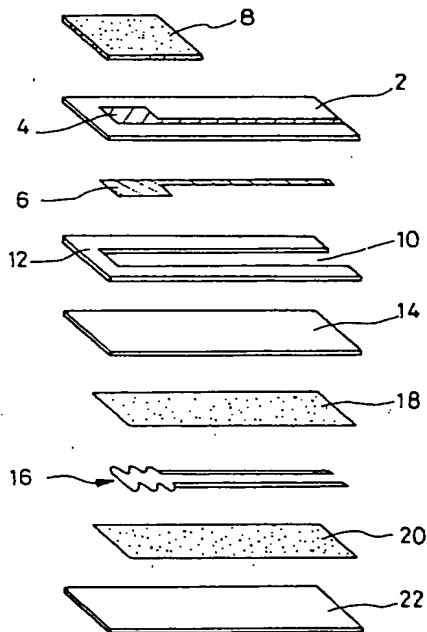
出願人 日本碍子株式会社

代理人 弁理士 中島 三千雄

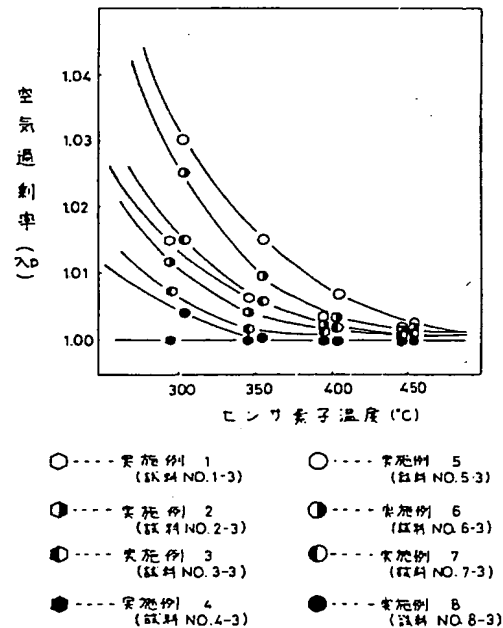
(ほか2名)



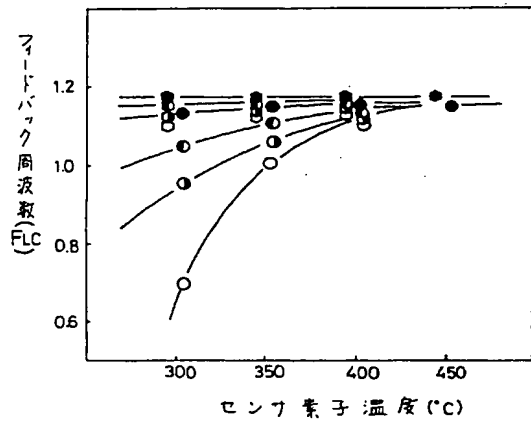
第1図



第2図

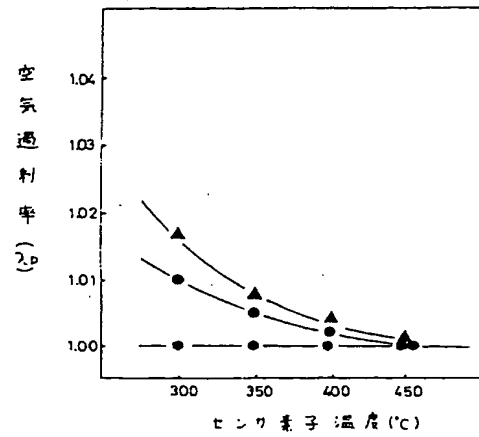


第3図



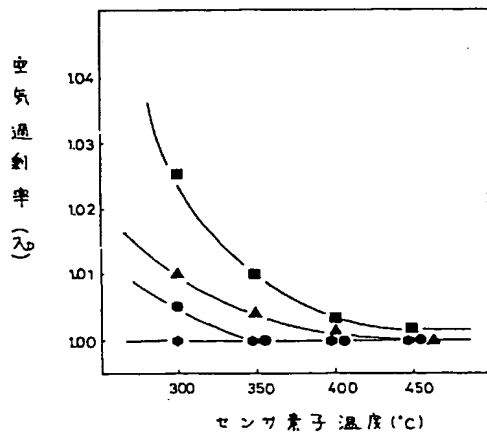
- |                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| ○----- 実施例 1<br>(試料 NO.1-3) | ○----- 実施例 5<br>(試料 NO.5-3) |
| ●----- 実施例 2<br>(試料 NO.2-3) | ●----- 実施例 6<br>(試料 NO.6-3) |
| ⊙----- 実施例 3<br>(試料 NO.3-3) | ⊙----- 実施例 7<br>(試料 NO.7-3) |
| ⊖----- 実施例 4<br>(試料 NO.4-3) | ⊖----- 実施例 8<br>(試料 NO.8-3) |

第4図



- ZrO<sub>2</sub> 原料粉末の粒径
- |                          |
|--------------------------|
| ▲----- 0.1μm (試料 NO.4-1) |
| ●----- 0.8μm (試料 NO.4-3) |
| ●----- 3.5μm (試料 NO.4-5) |

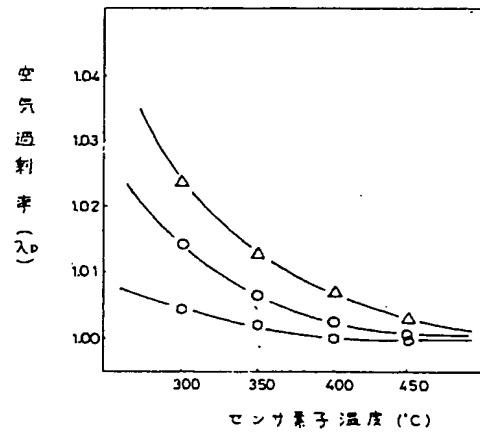
第5図



電解質中のZrO<sub>2</sub> 粒子の粒径

- |                          |
|--------------------------|
| ●----- 0.3μm (試料 NO.4-3) |
| ●----- 1.2μm (試料 NO.4-1) |
| ▲----- 2.0μm (試料 NO.4-5) |
| ■----- 3.5μm (試料 NO.4-6) |

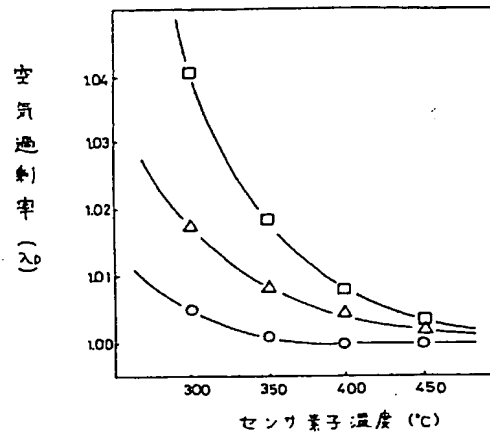
第6図



ZrO<sub>2</sub> 原料粉末の粒径

- |                          |
|--------------------------|
| △----- 0.1μm (試料 NO.8-1) |
| ○----- 0.8μm (試料 NO.8-3) |
| ○----- 3.5μm (試料 NO.8-6) |

第7図



電極中の $\text{ZrO}_2$ 粒子の粒径

- $\circ$  ---- 0.8 $\mu\text{m}$  (試料 NO. B-3)
- $\triangle$  ---- 1.5 $\mu\text{m}$  (試料 NO. B-1)
- $\square$  ---- 3.5 $\mu\text{m}$  (試料 NO. B-6)